

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

18. 6. 2004

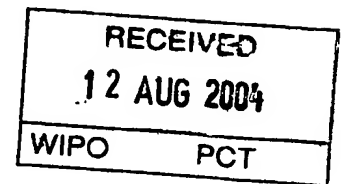
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 7 月 3 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 2 7 0 7 7 4  
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 7 0 7 7 4]

出 願 人  
Applicant(s): 日立化成工業株式会社

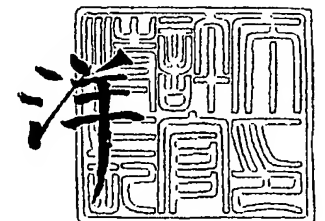


**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 3 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 H15-003900  
【提出日】 平成15年 7月 3日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C03B 5/08  
G02B 1/02

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社 総合研究所内  
【氏名】 住谷 圭二

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社 総合研究所内  
【氏名】 ナチムス セングットバン

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県ひたちなか市大字足崎字西原1380-1 日立化成工業株式会社 山崎事業所内  
【氏名】 石橋 浩之

【特許出願人】  
【識別番号】 000004455  
【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100088155  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】  
【識別番号】 100092657  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 014708  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

フッ化カルシウムを溶融して冷却することによりシードの結晶面に沿って単結晶に育成するためのルツボであって、フッ化カルシウムの原料が収容される原料収容部と、前記シードが収容されるシード収容部との間に形成されるテーパ状のコーン面のコーン角度が  $95^{\circ} \sim 150^{\circ}$  の範囲に設定されていることを特徴とするルツボ。

【書類名】明細書

【発明の名称】ルツボ

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ化カルシウムを溶融して冷却することにより単結晶に育成するためのルツボに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、フッ化カルシウムを溶融して冷却することにより単結晶に育成するためのルツボとして、シード（種子結晶）の結晶面に沿ってフッ化カルシウムを単結晶に育成するように構成されたものが知られている（例えば特許文献1参照）。

【0003】

この種のルツボの内面には、フッ化カルシウムの原料が投入される大径の原料収容部と、フッ化カルシウムのシード（種子結晶）が収容される小径のシード収容部とが連続して形成されており、両者はテーパ状のコーン面を介して連続している。

【特許文献1】特開平10-265296号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、前述したこの種のルツボの従来例においては、ルツボ内で溶融されたフッ化カルシウムが冷却によりシードの結晶面に沿って結晶化する際、コーン面のコーン角度が小さ過ぎると、結晶内に残留応力や歪みが発生し、これが起点となって結晶粒界が発生し易いため、多結晶（異相）が発生し易い。一方、コーン面のコーン角度が大き過ぎると、単結晶の育成が阻害され易い。その結果、フッ化カルシウムの単結晶を容易に育成することができないという問題がある。

【0005】

そこで、本発明は、多結晶化（異相化）を抑制し、単結晶化を助長することでフッ化カルシウムの単結晶を容易に育成することができるルツボを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に係るルツボは、フッ化カルシウムを溶融して冷却することによりシードの結晶面に沿って単結晶に育成するためのルツボであって、フッ化カルシウムの原料が収容される原料収容部と、前記シードが収容されるシード収容部との間に形成されるテーパ状のコーン面のコーン角度が $95^{\circ}$ ～ $150^{\circ}$ の範囲に設定されていることを特徴とする。

【0007】

本発明に係るルツボでは、コーン面のコーン角度が $95^{\circ}$ 以上に設定されているため、ルツボ内で溶融されたフッ化カルシウムが冷却によりシードの結晶面に沿って結晶化する際、結晶内に残留応力や歪みが生じて結晶粒界が発生するのが抑制され、多結晶化（異相化）が抑制される。また、コーン部のコーン角度が $150^{\circ}$ 以下に設定されているため、単結晶の育成が助長される。その結果、フッ化カルシウムの単結晶が容易に育成される。

【0008】

本発明のルツボにおいて、コーン面のコーン角度は、 $105^{\circ}$ ～ $140^{\circ}$ の範囲に設定されているのが好ましく、 $120^{\circ}$ ～ $130^{\circ}$ の範囲に設定されているのがさらに好ましい。

【発明の効果】

【0009】

本発明に係るルツボでは、コーン面のコーン角度が $95^{\circ}$ 以上に設定されているため、ルツボ内で溶融されたフッ化カルシウムが冷却によりシードの結晶面に沿って結晶化する際、結晶内に残留応力や歪みが生じて結晶粒界が発生するのが抑制され、多結晶化（異相化）が抑制される。また、コーン面のコーン角度が $150^{\circ}$ 以下に設定されているため、

単結晶の成長が助長される。従って、本発明によれば、フッ化カルシウムの単結晶を容易に育成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、図面を参照して本発明に係るルツボの実施形態を説明する。参照する図面において、図1は一実施形態に係るルツボを備えた真空VB炉の概略構造を示す模式図、図2は図1に示した一実施形態に係るルツボの構造を示す断面図である。

【0011】

図1に示すように、一実施形態に係るルツボ1は、垂直ブリッジマン（以下、VBと略記する）法による単結晶育成装置としての真空VB炉2内において、ヒータ2Aの内側に配置され、シャフト2Bを介して極微速度で昇降されることにより、フッ化カルシウム（ $\text{CaF}_2$ ）の原料Mを溶融して冷却し、これをフッ化カルシウム（ $\text{CaF}_2$ ）の単結晶からなるシード（種子結晶）Sの例えば（1，1，1）方位の結晶面に沿って単結晶に育成するためのものである。

【0012】

真空VB炉2の内部は、真空ポンプ2Cによって $10^{-4}$ Pa以下に減圧され、ヒータ2Aによって例えば $1400\sim 1500^\circ\text{C}$ 前後に加熱される。このヒータ2Aの加熱によってシードSが溶融するのを防止するため、真空VB炉2のシャフト2Bは、冷却水循環路を構成するように構成されている。

【0013】

すなわち、シャフト2Bは、内管2B1の上端が外管2B2の上端より後退した2重管で構成されており、その上端部にはキャップ状の伝熱部材2Dが嵌合固定されている。そして、この伝熱部材2Dが後述するルツボ1の底部材1Cの中央部に接続されることにより、シードSの下部を強制冷却するように構成されている。

【0014】

ここで、図2に示すように、一実施形態のルツボ1は、ルツボ本体1Aと、ルツボ本体1Aの開口部を覆う蓋部材1Bと、ルツボ本体1Bの下部に固定される底部材1Cとを備えて構成されている。ルツボ本体1Aは、耐熱性があり、かつ、内面の平滑度を高められる材料として、高純度カーボン材で構成されており、その内面が光沢を有するガラス状カーボン（GC）でコーティングされている。

【0015】

ルツボ本体1Aには、フッ化カルシウム（ $\text{CaF}_2$ ）の原料M（図1参照）などが収容される大径の原料収容部1Dが形成されている。また、ルツボ本体1Aから底部材1Cに亘ってその中心部には、例えば円柱状のシードS（図1参照）を収容する小径のシード収容部1Eがストレートな円形孔として形成されている。そして、原料収容部1Dとシード収容部1Eとの間には、原料収容部1Dの底を構成するテーパ状（ロート状）のコーン面1Fが形成されている。

【0016】

一方、蓋部材1Bおよび底部材1Cも耐熱性のある高純度カーボン材で構成されている。そして、底部材1Cの下面中央部には、真空VB炉2のシャフト2Bの上端部に固定された伝熱部材2D（図1参照）を嵌合固定するための接続筒部1C1が突設されている。

【0017】

ここで、原料収容部1Dの壁面1Hとコーン面1Fとの境界部分には凹曲面1Jが形成され、この凹曲面1Jを介して原料収容部1Dの壁面1Hとコーン面1Fとが滑らかに連続している。また、コーン面1Fとシード収容部1Eの壁面1Kとの境界部分には凸曲面1Lが形成され、この凸曲面1Lを介してコーン面1Fとシード収容部1Eの壁面1Kとが滑らかに連続している。

【0018】

原料収容部1Dの壁面1Hはストレートに形成されており、その壁面1H間の内径は、例えば250mmに設定されている。また、シード収容部1Eの内径は例えば20mmに

設定されている。

#### 【0019】

ここで、コーン面 1 F のコーン角度  $\theta$  が小さ過ぎると、原料収容部 1 D 内で育成されるフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) の結晶内に残留応力や歪みが発生し、これに起因して多結晶 (異相) が発生し易い。一方、コーン面 1 F のコーン角度  $\theta$  が大き過ぎると、フッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) の単結晶の育成が阻害され易い。

#### 【0020】

そこで、一実施形態のルツボ 1 においては、コーン面 1 F のコーン角度  $\theta$  が  $95^\circ \sim 150^\circ$  の範囲のうち、最も好ましい範囲として、 $120^\circ \sim 130^\circ$  の範囲に設定されている。

#### 【0021】

また、凹曲面 1 J および凸曲面 1 L は、曲率半径が小さ過ぎて角張っていると、原料収容部 1 D 内で熔融されたフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) が冷却により結晶化する際、角張った凹曲面 1 J および凸曲面 1 L の部分が核となって多結晶 (異相) が発生し易い。加えて、フッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) が冷却により収縮する際、これらの角張った凹曲面 1 J および凸曲面 1 L にフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) が付着して結晶内に残留応力や歪みが発生し、これに起因して多結晶 (異相) が発生し易い。

#### 【0022】

そこで、凹曲面 1 J および凸曲面 1 L の曲率半径は、原料収容部 1 D の壁面 1 H 間の内径 (例えば 250 mm) の  $1/10$  以上の大きな曲率半径に設定されている。例えば、凹曲面 1 J の曲率半径は 60 mm 程度に設定され、凸曲面 1 L の曲率半径は 50 mm 程度に設定されている。

#### 【0023】

さらに、原料収容部 1 D の壁面 1 H やコーン面 1 F などの表面粗さが粗いと、原料収容部 1 D 内で熔融されたフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) が冷却により結晶化する際、壁面 1 H やコーン面 1 F などの微小な凹凸が核となって多結晶 (異相) が発生し易い。加えて、フッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) が冷却により収縮する際、壁面 1 H やコーン面 1 F にフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) が付着して結晶内に残留応力や歪みが発生し、これに起因して多結晶 (異相) が発生し易い。

#### 【0024】

そこで、ルツボ本体 1 A の原料収容部 1 D の壁面 1 H から凹曲面 1 J、コーン面 1 F、凸曲面 1 L を経てシード収容部 1 E の壁面 1 K にわたるルツボ内面は、最大高さ法による表面粗さが少なくとも  $R_{\text{max}} 6.4 \text{ s}$  以下の例えば  $R_{\text{max}} 3.2 \text{ s}$  程度に仕上げられている。

#### 【0025】

そして、ルツボ本体 1 A の内面が  $R_{\text{max}} 3.2 \text{ s}$  程度に仕上げられているため、ルツボ内面と水滴との接触角が少なくとも  $100^\circ$  以下の例えば  $90^\circ$  となっている。

#### 【0026】

以上のように構成された一実施形態のルツボ 1 は、図 1 に示すフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) の原料 M を熔融するため、 $10^{-4} \text{ Pa}$  以下に減圧された真空 V B 炉 2 (図 1 参照) 内において、 $1400^\circ\text{C}$  前後に加熱されたヒータ 2 A の内側をシャフト 2 B により  $10 \text{ m/h}$  程度の微速度で上昇され、10 時間ほど上昇位置に保持される。その際、シャフト 2 B 内を内管 2 B 1 から外管 2 B 2 へ循環する冷却水により伝熱部材 2 D を介してシード S の下部が強制冷却されることにより、シード S の上部を除く部分の熔融が防止される。

#### 【0027】

そして、このルツボ 1 は、熔融したフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) の原料 M を冷却してシード (種子結晶) S の例えば (1, 1, 1) 方位の結晶面に沿って単結晶に育成するため、シャフト 2 B により  $1.5 \text{ mm/h}$  以下の例えば  $1.0 \text{ mm/h}$  程度の極微速度で下降され、5 時間ほど真空 V B 炉 2 内の下降位置に保持される。

#### 【0028】

その後、ルツボ1内の溶融したフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) は、クエンチ (熱衝撃による割れ) を防止するため、真空VB炉2のヒータ2Aをオン・オフ制御することにより、 $70^\circ\text{C}/\text{h}$ 以下の例えば $30^\circ\text{C}/\text{h}$ 程度の冷却速度で冷却される。

#### 【0029】

ここで、一実施形態のルツボ1においては、ルツボ本体1Aのコーン面1Fのコーン角度 $\theta$ が小さ過ぎず、大き過ぎない $95^\circ \sim 150^\circ$ の適度の範囲のうち、 $120^\circ$ 以上に設定されているため、原料収容部1D内で溶融されたフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) が冷却によりシードSの(1, 1, 1)方位の結晶面に沿って結晶化する際、結晶内に残留応力や歪みが生じて結晶粒界が発生するのが抑制され、多結晶化 (異相化) が抑制される。また、コーン角度 $\theta$ が $130^\circ$ 以下に設定されているため、フッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) が冷却によりシードSの(1, 1, 1)方位の結晶面に沿って結晶化する際に単結晶の育成が助長される。その結果、フッ化カルシウムの単結晶が確実に育成される。

#### 【0030】

また、ルツボ1内の溶融したフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) は、 $70^\circ\text{C}/\text{h}$ 以下の例えば $30^\circ\text{C}/\text{h}$ 程度の冷却速度で冷却されるため、クエンチ (熱衝撃による割れ) が防止されて良好な単結晶に育成される。

#### 【0031】

加えて、溶融したフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) を冷却して単結晶に育成するためにルツボ1を極微速度で下降させる速度、すなわち育成速度が $1.5\text{mm}/\text{h}$ 以下の例えば $1.0\text{mm}/\text{h}$ 程度とされているため、育成される単結晶の結晶方位は、図3に示すように安定する。なお、育成速度を $1.5\text{mm}/\text{h}$ 以上の $2\text{mm}/\text{h}$ とした場合には、図4に示すように結晶方位が分散して安定しないことが判明した。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0032】

【図1】本発明の一実施形態に係るルツボを備えた真空VB炉の概略構造を示す模式図である。

【図2】図1に示した一実施形態に係るルツボの構造を示す断面図である。

【図3】図1に示したルツボを真空VB炉2内で極微速度で下降させる育成速度を $1.0\text{mm}/\text{h}$ とした場合に得られた結晶中の結晶方位の分布状況を示す図である。

【図4】図1に示したルツボを真空VB炉2内で極微速度で下降させる育成速度を $2.0\text{mm}/\text{h}$ とした場合に得られた結晶中の結晶方位の分布状況を示す図である。

#### 【符号の説明】

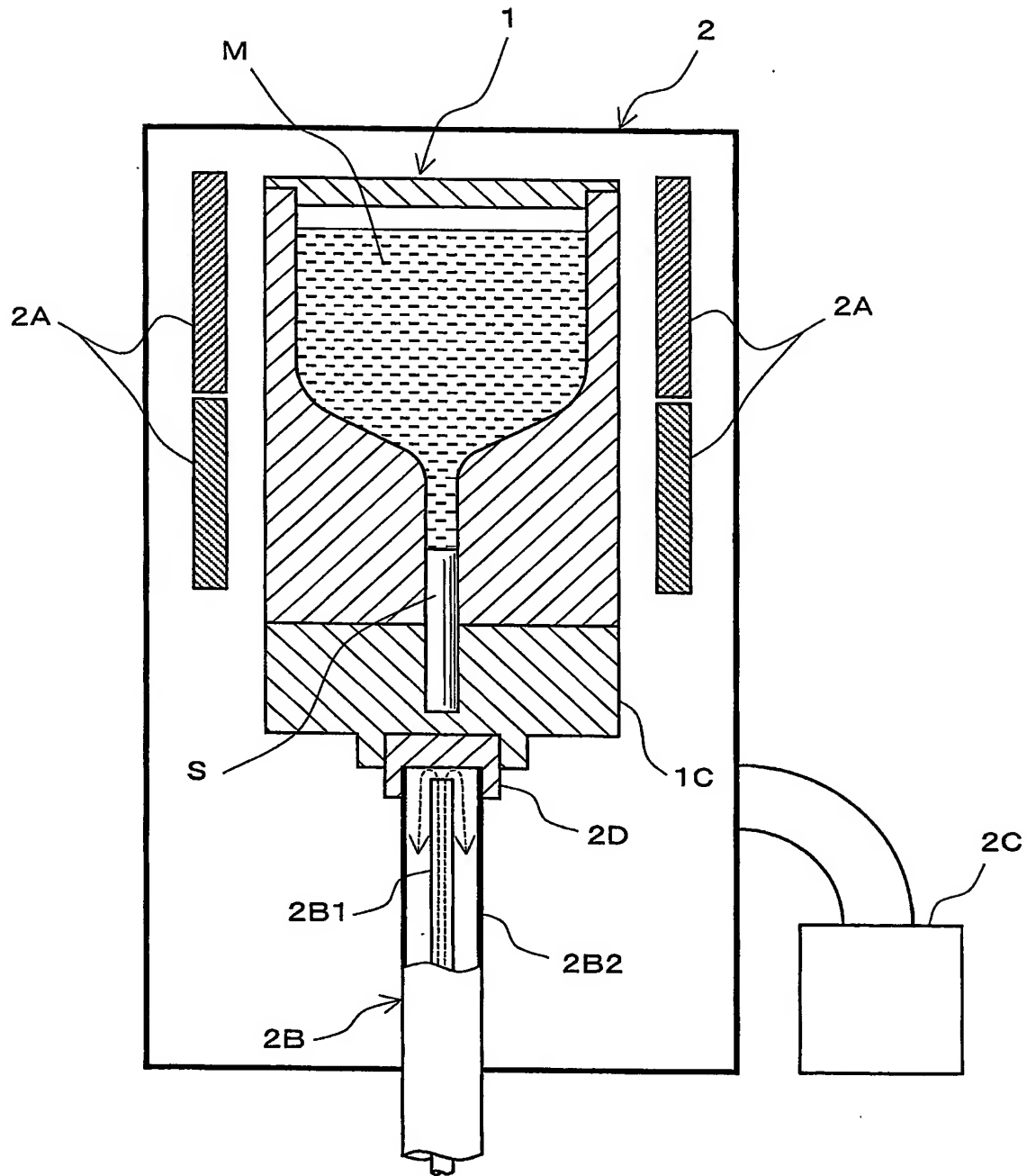
#### 【0033】

- 1     ルツボ
- 1A   ルツボ本体
- 1B   蓋部材
- 1C   底部材
- 1D   原料収容部
- 1E   シード収容部
- 1F   コーン面
- 1H   原料収容部の壁面
- 1J   凹曲面
- 1K   シード収容部の壁面
- 1L   凸曲面
- 2     真空VB炉
- 2A   ヒータ
- 2B   シャフト
- 2C   真空ポンプ
- 2D   伝熱部材
- M   フッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) の原料

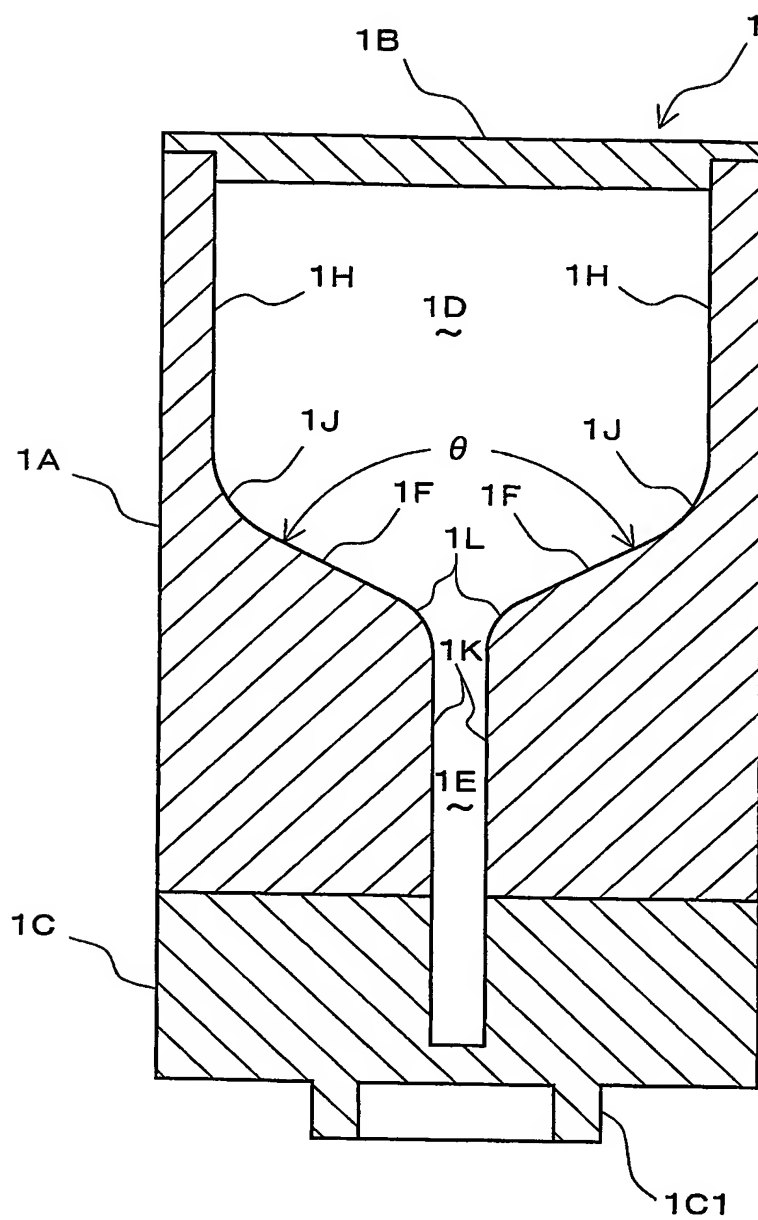
S フッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) のシード (種子結晶)

【書類名】 図面

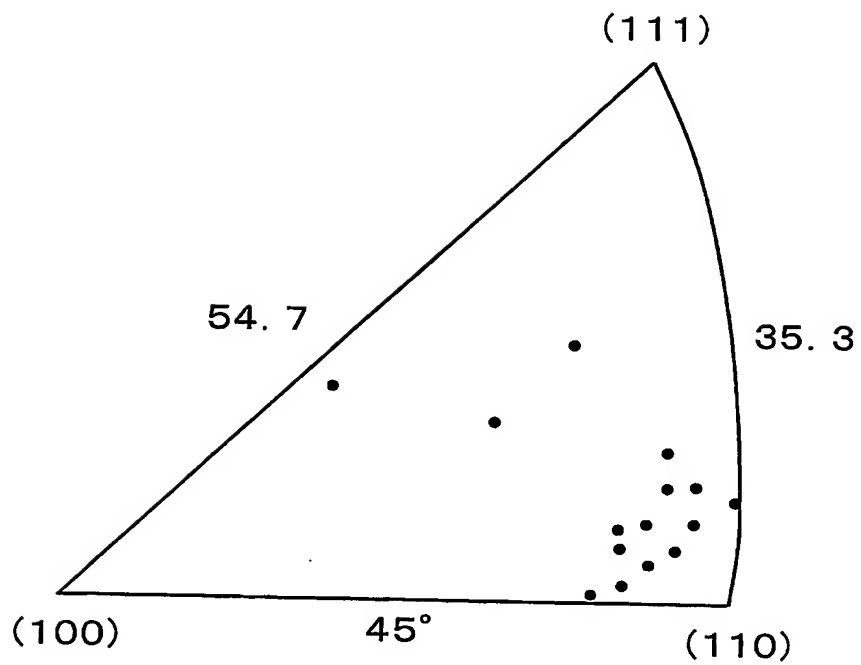
【図 1】



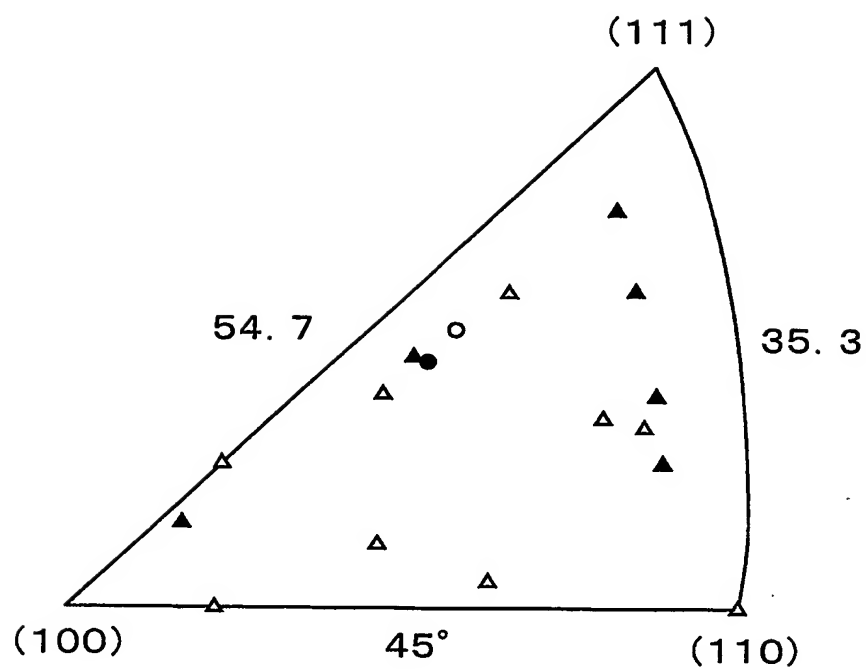
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 多結晶化（異相化）を抑制し、単結晶化を助長することでフッ化カルシウムの単結晶を容易に育成することができるルツボを提供する。

【解決手段】 コーン面 1 F のコーン角度が  $95^\circ$  以上に設定されているため、ルツボ本体 1 A の原料収容部 1 D 内で熔融されたフッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) が冷却によりシードの結晶面に沿って結晶化する際、結晶内に残留応力や歪みが生じて結晶粒界が発生するのが抑制され、多結晶化（異相化）が抑制される。また、コーン面 1 F のコーン角度が  $150^\circ$  以下に設定されているため、単結晶の成長が助長される。その結果、フッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) の単結晶が容易に育成される。

【選択図】 図 2

特願 2003-270774

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000004455]

1. 変更年月日

1993年 7月27日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

氏名

日立化成工業株式会社